

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 1 月 12 日 (12.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/003882 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01F 1/053, B22F 1/00, 3/24, C22C 38/00, C23C 18/12, 24/08, H01F 7/02, 41/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011817

(22) 国際出願日: 2005 年 6 月 28 日 (28.06.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-194026 2004 年 6 月 30 日 (30.06.2004) JP
特願2004-194066 2004 年 6 月 30 日 (30.06.2004) JP
特願2004-194112 2004 年 6 月 30 日 (30.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浜田 隆二 (HAMADA, Ryuji) [JP/JP]; 〒9158515 福井県武生市北府 2-1-5 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 美濃輪 武久 (MINOWA, Takehisa) [JP/JP]; 〒9158515 福井県武生市北府 2-1-5 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CORROSION-RESISTANT RARE EARTH MAGNETS AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 耐食性希土類磁石及びその製造方法

(57) Abstract: Corrosion-resistant rare earth magnets are produced by forming, on the surface of an R-T-M-B rare earth permanent magnet, (i) a flaky fine powder/metal oxide composite film by applying a treatment fluid containing a flaky fine powder and a metal sol to the surface of the magnet and heating the resulting magnet, (ii) a composite film composed of a flaky fine powder and a product of heat treatment of a silane and/or partial hydrolyzate thereof by applying a treatment fluid containing a flaky fine powder and a silane and/or partial hydrolyzate thereof to the surface of the magnet and heating the resulting magnet, or (iii) a flaky fine powder/alkali silicate glass composite film by applying a treatment fluid containing a flaky fine powder and an alkali silicate to the surface of the magnet and heating the resulting magnet.

(57) 要約: R-T-M-B 系希土類永久磁石の表面に、(i) フレーク状微粉末と金属ゾルとを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末/金属酸化物の複合皮膜を形成する、(ii) フレーク状微粉末とシラン及び/又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末/シラン及び/又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成する、又は (iii) フレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末/アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜を形成することにより、耐食性希土類磁石を得る。

WO 2006/003882 A1

明 細 書

耐食性希土類磁石及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 $R-T-M-B$ (R は Y を含む希土類元素の少なくとも一種、 T は Fe 又は Fe 及び Co 、 M は Ti 、 Nb 、 Al 、 V 、 Mn 、 Sn 、 Ca 、 Mg 、 Pb 、 Sb 、 Zn 、 Si 、 Zr 、 Cr 、 Ni 、 Cu 、 Ga 、 Mo 、 W 、 Ta から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$) で表記される希土類永久磁石の耐食性を向上させた耐食性希土類磁石及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 希土類永久磁石は、その優れた磁気特性のため、各種電気製品やコンピュータの周辺機器等、幅広い分野で多用されており、重要な電気、電子材料である。特に、 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、 $Sm-Co$ 系永久磁石に比べて主要元素である Nd が Sm より豊富に存在すること、 Co を多量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性も $Sm-Co$ 系永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた永久磁石である。このため、近年ますます $Nd-Fe-B$ 系永久磁石の使用量は増大し、用途も広がりつつある。

[0003] しかし、 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、主成分として希土類元素及び鉄を含有するため、湿度をおびた空气中で短時間の内に容易に酸化するという欠点を持っている。このため、磁気回路に組み込んだ場合には、これらの酸化により磁気回路の出力が低下したり、錆が機器周辺を汚染する問題がある。

[0004] 特に最近では、自動車用モータやエレベータ用モータなどのモータ類にも $Nd-Fe-B$ 系永久磁石が使われはじめているが、これらは高温かつ湿潤な環境での使用を余儀なくされる。また、塩分を含んだ湿気に曝されることも想定しなくてはならず、より高い耐食性を低コストで実現することが要求されている。更に、これらのモータ類は、その製造工程において短時間ではあるが磁石が 300°C 以上に加熱されることがあり、このような場合には耐熱性も併せて要求される。

[0005] Nd-Fe-B系永久磁石の耐食性を改善するため、多くの場合、樹脂塗装、Alイオンプレーティング、Niメッキ等の各種表面処理が施されるが、上記のような厳しい条件にこれらの表面処理で対応することは現段階の技術では難しい。例えば、樹脂塗装は耐食性が不足する上、耐熱性がない。Niメッキにはピンホールがわずかながら存在するため、塩分を含んだ湿気中では錆が発生する。イオンプレーティングは耐熱性、耐食性が概ね良好であるが、大掛かりな装置を必要とし、低コストを実現するのは困難である。

[0006] なお、本発明に関連する公知文献としては、下記のものがある。

特許文献1:特開2003-64454号公報

特許文献2:特開2003-158006号公報

特許文献3:特開2001-230107号公報

特許文献4:特開2001-230108号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記のような過酷な条件での使用に耐えるNd磁石等のR-T-M-B系希土類永久磁石を提供するためになされたもので、該磁石に耐食性、耐熱性を有する皮膜を付与した耐食性希土類磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、(i) Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末と、Al、Zr、Si、Tiの中から選ばれる少なくとも一種の金属ゾルとを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末/金属酸化物の複合皮膜を形成

すること、(ii) Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られるフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成すること、又は(iii) Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末／アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜を形成することにより、耐食性、耐熱性を有する希土類磁石が得られることを知見し、諸条件を確立して本発明を完成するに至った。

[0009] 従って、本発明は、第一に、 $R-T-M-B$ (R は Y を含む希土類元素の少なくとも一種、 T は Fe 又は Fe 及び Co 、 M は Ti 、 Nb 、 Al 、 V 、 Mn 、 Sn 、 Ca 、 Mg 、 Pb 、 Sb 、 Zn 、 Si 、 Zr 、 Cr 、 Ni 、 Cu 、 Ga 、 Mo 、 W 、 Ta から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、 Al 、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Si 、 Mn 及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末と、 Al 、 Zr 、 Si 、 Ti の中から選ばれる少なくとも一種の金属ゾルとを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られるフレーク状微粉末／金属酸化物の複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石を提供する。また、本発明は、この第一の耐食性希土類磁石を得る方法として、 $R-T-M-B$ (R は Y を含む希土類元素の少なくとも一種、 T は Fe 又は Fe 及び Co 、 M は Ti 、 Nb 、 Al 、 V 、 Mn 、 Sn 、 Ca 、 Mg 、 Pb 、 Sb 、 Zn 、 Si 、 Zr 、 Cr 、 Ni 、 Cu 、 Ga 、 Mo 、 W 、 Ta から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、 Al 、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Si 、 Mn 及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末と、 Al 、 Zr 、 Si 、 Ti の中から選ばれる少なくとも一種の金属ゾルとを含む処理液を塗布した後、加熱することにより、該磁石表面にフレーク状微粉末／金属酸化物の複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法を提供する。

[0010] また、本発明は、第二に、上記希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られる加熱複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石を提供する。この第二の耐食性希土類磁石を得る方法として、上記希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布して処理膜を形成した後、この処理膜を加熱することにより、該磁石表面にフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法を提供する。この場合、前記希土類永久磁石の表面を酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ばれる少なくとも一種の前処理を施した後、前記処理液による処理を行うことができる。

[0011] 更に、本発明は、第三に、上記希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られるフレーク状微粉末／アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石を提供する。この第三の耐食性希土類磁石を得る方法として、上記希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液を塗布した後、加熱することにより、該磁石表面にフレーク状微粉末／アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、希土類永久磁石の表面に、(i) Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末と、Al、Zr、Si、Tiの中から選ばれる少なくとも一種の金属ゾルとを含む処理液を塗布、加熱し、該磁石表面にフレーク状微粉末／金属酸化物の複合皮膜を付与すること、(ii) Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布して加熱し、

該磁石表面にフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を付与すること、あるいは(iii) Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液を塗布、加熱し、該磁石表面にフレーク状微粉末／アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜を付与することにより、耐熱性を有する耐食性希土類磁石を安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明において、希土類永久磁石としては、Nd-Fe-B系永久磁石等のR-T-M-B(RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、好ましくはNd又は主成分としてのNdと他の希土類元素の組み合わせ、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石を使用する。
- [0014] ここで、RはYを含む希土類元素、具体的にはY、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちから選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、特にNdを含むものが好適に用いられ、その含有量は $5\text{質量}\% \leq \text{Nd} \leq 37\text{質量}\%$ であり、またRの含有量は $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、好ましくは $10\text{質量}\% \leq R \leq 35\text{質量}\%$ である。
- [0015] また、TはFe又はFe及びCoであり、その含有量は $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、好ましくは $55\text{質量}\% \leq T \leq 80\text{質量}\%$ である。この場合、Tに占めるCoの含有量は、 $10\text{質量}\%$ 以下であることが好ましい。
- [0016] 一方、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であり、その含有量は $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、好ましくは $0\text{質量}\% \leq M \leq 5\text{質量}\%$ である。
- [0017] 更に、上記磁石は、Bを $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$ 、好ましくは $0.5\text{質量}\% \leq B \leq 5\text{質量}\%$ 含有する。
- [0018] 本発明に用いられるNd-Fe-B系永久磁石等のR-T-M-B系永久磁石を製

造するにあたっては、まず原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解して作製する。原料金属は、純希土類元素、希土類合金、純鉄、フェロボロン、更にはこれらの合金等を使用するが、工業生産において不可避な各種不純物、代表的にはC、N、O、H、P、S等は含まれるものとする。得られた合金は、 $R_2Fe_{14}B$ 相の他に αFe 、Rリッチ相、Bリッチ相などが残る場合があり、必要に応じて溶体化処理を行う。その時の条件は、真空又はAr等の不活性雰囲気下700～1,200℃の温度で1時間以上熱処理すればよい。

- [0019] 次に、作製された原料金属は粗粉碎、微粉碎と段階的に粉碎される。平均粒径は0.5～20 μm の範囲がよい。0.5 μm 未満では酸化され易く、磁気特性が低下してしまう場合がある。また、20 μm を超えると焼結性が悪くなる場合がある。
- [0020] 微粉は磁場中成形プレスによって所定の形状に成形され、続いて焼結を行う。焼結は900～1,200℃の温度範囲で真空又はAr等の不活性雰囲気下にて30分以上行う。焼結後、更に焼結温度以下の低温で30分以上時効熱処理する。
- [0021] 磁石を製造する方法としては、上記の方法だけでなく、2種類の組成の異なる合金粉末を混合、焼結して高性能Nd磁石を製造する、いわゆる2合金法を用いてもよい。特許第2853838号公報、特許第2853839号公報、特開平5-21218号公報、特開平5-21219号公報、特開平5-74618号公報、特開平5-182814号公報には、磁性体構成相の種類、特性等を考慮して2種類の合金の組成を決定し、これらを組み合わせることにより、高残留磁束密度と高保磁力、更に高エネルギー積を有するバランスのとれた高性能Nd磁石を製造する方法が提案されており、本発明はこれらの製造法を採用することができる。
- [0022] 本発明における前記永久磁石には、工業生産において不可避な不純物元素、代表的にはC、N、O、H、P、S等が含まれるが、その総和は2質量%以下であることが望ましい。2質量%を超えると永久磁石中の非磁性成分が多くなって、残留磁束密度が小さくなるおそれがある。また、希土類元素がこれら不純物に消費されてしまい、焼結不良になり、保磁力が低くなるおそれがある。不純物の総和は低ければ低いほど残留磁束密度、保磁力共に高くなるため、好ましい。
- [0023] 本発明においては、このようにして得られる永久磁石の表面に以下の処理(i)、(ii)

、(iii)のいずれか1つ又は2つ以上の処理を行って複合皮膜を形成することにより、耐食性希土類磁石を得る。

(i) 前記永久磁石の表面にフレーク状微粉末と金属ゾルとを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末／金属酸化物の複合皮膜を形成する。

(ii) 前記永久磁石の表面にフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成する。

(iii) 前記永久磁石の表面にフレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液を塗布した後、加熱することによって、該磁石表面にフレーク状微粉末／アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜を形成する。

[0024] 以下、これらの処理について詳述する。

第一の処理(i)

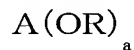
この第一の処理は、フレーク状微粉末と金属ゾルとを含む処理液を用いるものである。ここで、フレーク状微粉末としては、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mnから選ばれる少なくとも一種の金属又は二種以上の元素からなる合金、又はこれらの混合物が使用できる。更に好ましくは、Al、Zn、Si、Mnから選ばれる金属を用いるとよい。また、本発明にて使用するフレーク状微粉末の形状は、平均長径が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、平均厚さが $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であって、かつアスペクト比(平均長径／平均厚さ)が2以上のものが好ましい。より好ましくは平均長径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、平均厚さが $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であって、かつアスペクト比(平均長径／平均厚さ)が10以上のものである。平均長径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、フレーク状微粉末が素地に平行に積層せず、密着力が不足するおそれがある。平均長径が $15 \mu\text{m}$ を超えると、加熱焼付けの時、蒸発した処理液の溶媒によりフレークが持ち上げられ、素地に平行に積層せず、その結果密着の悪い皮膜になってしまうおそれがある。また、皮膜の寸法精度上、平均長径は $15 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。平均厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 未満のものは、フレークの製造段階でフレーク表面が酸化してしまい、膜が脆くなって耐食性が悪化する場合がある。平均厚さが5

μm を超えると、前記処理液中でのフレークの分散が悪くなって沈降し易くなり、処理液が不安定になって、その結果耐食性が悪くなる場合がある。アスペクト比が2未満であるとフレークが素地に平行に積層しにくく、密着不良になるおそれがある。アスペクト比の上限はないが、あまり大きいものはコスト的に好ましくない。通常、アスペクト比の上限は、100である。なお、これらフレーク状微粉末としては市販品を用いてもよく、例えばZnフレークとしては商品名Z1051 (Benda-Lutz社製)、Alフレークとしては商品名アルペースト0100M (東洋アルミニウム社製) などを用いることができる。

[0025] また、フレーク状微粉末粒子の平均長径及び平均厚さについては、光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて写真撮影を行って粉末粒子の長径と厚さを測定し、その平均値を求めたものである。

[0026] 一方、金属ゾルは、Al、Zr、Si、Tiの中から選ばれる少なくとも一種の金属ゾルが使用できる。このような金属ゾルとしては、Al、Zr、Si、Tiの中から選ばれる少なくとも一種の金属のアルコキシドが水分添加又は空気中の水分により加水分解されて一部重合された、結合能を持つゾルを用いることができる。

[0027] このように、金属ゾルは、上記金属のアルコキシドを加水分解することによって得られたものが使用されるが、この場合、金属アルコキシドとしては、



(但し、AはAl、Zr、Si又はTiを示し、aはこれら金属の原子価である。また、Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。)

で示されるものが使用し得、これら金属アルコキシドの加水分解は常法によって行うことができる。

[0028] なお、これら金属アルコキシドは、市販品を使用することができる。この際、ゾルの安定性を保つため、ホウ酸やホウ酸塩などのホウ素含有化合物をゾル液の最大10質量%添加することも可能である。また、ホウ酸やホウ酸塩などのホウ素含有化合物は耐食性の向上に寄与する場合もある。

[0029] 前記処理液の溶媒としては、水や有機溶剤が使用し得、処理液中のフレーク状微粉末及び金属ゾルの配合量は後述する複合皮膜中のフレーク状微粉末及び金属酸化物の含有量が達成されるように選定される。

- [0030] この処理液を作製するにあたっては、その性能改善のため、分散剤、沈降防止剤、増粘剤、消泡剤、皮張り防止剤、乾燥剤、硬化剤、たれ防止剤などの各種添加剤を最大10質量%添加してもよい。さらに防錆顔料として、リン酸亜鉛系、亜リン酸亜鉛系、亜リン酸カルシウム系、亜リン酸アルミニウム系、リン酸アルミニウム系の化合物を最大20質量%添加してもよい。これらは金属イオンを封鎖する性質があり、Nd磁石やフレーク状金属微粉末の表面を不動態化することで安定化させる作用がある。
- [0031] 本発明においては、前記処理液に磁石を浸漬又は該磁石に該処理液を塗布後、加熱処理を行って硬化させる。浸漬及び塗布方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で上記処理溶液により皮膜を形成させればよい。また、加熱温度は100℃以上500℃未満にて30分以上、真空、大気、不活性ガス雰囲気等で維持することが望ましい。100℃未満でも硬化させることは可能であるが、長期間放置が必要になり、生産効率上好ましくない。硬化が不十分であると密着力も耐食性も悪くなるおそれがある。また、500℃以上にすると、下地の磁石がダメージを受け、磁気特性劣化の原因になる場合がある。なお、加熱時間の上限は特に制限されないが、通常1時間程度である。
- [0032] 本発明における皮膜の形成にあたっては、繰り返して重ね塗りと加熱処理を行ってもよい。
- [0033] 加熱により金属ゾルはゲル状態を経由し、金属酸化物になるため、処理膜はフレーク状微粉末が金属酸化物に結合された構造となる。本発明のフレーク状微粉末／金属酸化物の複合皮膜が高い耐食性を示す理由は定かではないが、微粉末がフレーク状であるため、これが素地に概ね平行にそろい、よく磁石を被覆し、遮蔽効果を持つものと考えられる。また、フレーク状微粉末として永久磁石より卑な電位を持つ金属あるいは合金を用いたときは、これらが先に酸化され、下地の磁石の酸化を抑制する、いわゆる犠牲防食効果があると考えられる。更に、生成された皮膜は無機物質であり、耐熱性が高いという特徴も有する。
- [0034] 本発明で形成される複合皮膜において、フレーク状微粉末の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上であり、更に好ましくは50質量%以上、最も好ましくは60質量%以上である。その上限は適宜選定されるが、99.9質量%

以下、より好ましくは99質量%以下、更に好ましくは95質量%以下である。40質量%未満では微粉末が少なすぎて磁石素地を十分に被覆しきれないので耐食性が低下するおそれがある。

[0035] 本発明で形成される複合皮膜において、金属酸化物の含有量は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、また好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、最も好ましくは40質量%以下である。0.1質量%未満では結合成分が少なすぎて密着力不足になるおそれがある。60質量%を超えると耐食性が低下するおそれがある。

[0036] なお、複合皮膜中、フレーク状微粉末と金属酸化物の総量が100質量%に満たない場合、残部は上記添加剤及び／又は防錆顔料である。

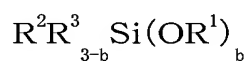
[0037] 本発明における皮膜の厚さは1～40 μm、好ましくは5～25 μmの範囲にあることが望ましい。1 μm未満では耐食性が不足する場合があります、40 μmを超えると、密着力低下や層間剥離を起こし易くなる場合があります、更に、皮膜を厚くすると外觀形状が同一であっても、使用できるR-Fe-B系永久磁石などの希土類永久磁石の体積が小さくなるため、磁石使用上不利が生じる場合があります。

[0038] 第二の処理(ii)

第二の処理は、フレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を使用する。

ここで、フレーク状微粉末として、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mnから選ばれる少なくとも一種の金属又は二種以上の元素からなる合金、又はこれらの混合物を使用する以外は、その形状(平均長径、平均厚さ、アスペクト比)等に関し、第一の処理(i)の場合と同様である。

[0039] 一方、シランとしては、アルコキシシラン、中でもトリアルコキシシランやジアルコキシシランが好ましく、特に下記一般式



(但し、bは2又は3であり、R¹は炭素数1～4のアルキル基を示す。R²はビニル基、アリル基等のアルケニル基、エポキシ基含有アルキル基、(メタ)アクリロキシ基含有ア

ルキル基等の炭素数2～10の有機基を示す。 R^3 は R^2 と同様、又はメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す。)

で示される官能基含有オルガノアルコキシシラン乃至シランカップリング剤が好適に用いられる。

[0040] シランとして具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランから選ばれる一種又は二種以上の混合物を用いることができる。なおこれらシランは市販品を使用することができる。

[0041] 前記シランは、処理液中の水又は空気中の水分により部分加水分解され、アルコキシ基からシラノール基を形成し、その結果結合能を示すようになる。この際形成されるシラノール基の割合が多いと結合性はよくなる反面、処理液自体が不安定になってしまう。ホウ酸やホウ酸塩などのホウ素含有化合物を処理液中最大10質量%添加することにより、Si-O-Bの結合が一部形成され、処理液の安定に寄与することが特開昭58-80245号公報などに記載されており、本発明においてもホウ酸やホウ酸塩などのホウ素含有化合物を上記範囲内で用いることができる。また、ホウ酸やホウ酸塩などのホウ素含有化合物は、耐食性の向上にも効果を示す場合がある。

[0042] 前記処理液の溶媒としては、水や有機溶剤が使用し得、処理液中のフレーク状微粉末及びシラン及び／又はシランの部分加水分解物の配合量は後述する加熱複合皮膜中のフレーク状微粉末及びシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物の含有量が達成されるように選定される。

[0043] この処理液を作製するにあたっては、その膜の耐食性の向上や処理液の安定性の向上等の性能改善のため、分散剤、沈降防止剤、増粘剤、消泡剤、皮張り防止剤、乾燥剤、硬化剤、たれ防止剤などの各種添加剤を最大10質量%添加してもよい。さらに防錆顔料として、リン酸亜鉛系、亜リン酸亜鉛系、亜リン酸カルシウム系、亜リン酸アルミニウム系、リン酸アルミニウム系の化合物を最大20質量%添加してもよい。こ

れらは金属イオンを封鎖する性質があり、Nd磁石やフレーク状金属微粉末の表面を不動態化することで安定化させる作用がある。

[0044] 本発明においては、前記処理液に磁石を浸漬又は該磁石に該処理液を塗布後、加熱処理を行って硬化させる。浸漬及び塗布方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で上記処理溶液により皮膜を形成させればよい。また、加熱温度は100℃以上500℃未満にて30分以上、真空、大気、不活性ガス雰囲気等で維持することが望ましい。より好ましくは200℃以上450℃以下、更に好ましくは250℃以上400℃以下である。100℃未満でも硬化させることは可能であるが、長期間放置が必要になり、生産効率上好ましくない。硬化が不十分であると密着力も耐食性も悪くなるおそれがある。また、500℃以上にすると、下地の磁石がダメージを受け、磁気特性劣化の原因になる場合がある。なお、加熱時間の上限は特に制限されないが、通常1時間程度である。

[0045] 本発明における皮膜の形成にあたっては、繰り返して重ね塗りと加熱処理を行ってもよい。

[0046] 加熱によりフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物が反応結合された構造となる。本発明のフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜が高い耐食性を示す理由は定かではないが、微粉末がフレーク状であるため、これが素地に概ね平行にそろい、よく磁石を被覆し、遮蔽効果を持つものと考えられる。また、フレーク状微粉末として用いられる金属あるいは合金が永久磁石より卑な電位を持つ時は、これらが先に酸化され、下地の磁石の酸化を抑制する、いわゆる犠牲防食効果があると考えられる。更に、生成された皮膜は無機物質であり、耐熱性が高いという特徴も有する。

[0047] 本発明で形成される加熱複合皮膜において、フレーク状微粉末の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上であり、更に好ましくは50質量%以上、最も好ましくは60質量%以上である。その上限は適宜選定されるが、99.9質量%以下、より好ましくは99質量%以下、更に好ましくは95質量%以下である。40質量%未満では微粉末が少なすぎて磁石素地を十分に被覆しきれないので耐食性が低下するおそれがある。

- [0048] 本発明で形成される加熱複合皮膜において、シラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物の含有量は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、また好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、最も好ましくは40質量%以下である。0.1質量%未満では結合成分が少なすぎて密着力不足になるおそれがある。60質量%を超えると耐食性が低下するおそれがある。
- [0049] なお、加熱複合皮膜中、フレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物の総量が100質量%に満たない場合、残部は上記添加剤及び／又は防錆顔料である。
- [0050] 本発明における加熱複合皮膜の厚さは1～40 μm 、好ましくは5～25 μm の範囲にあることが望ましい。1 μm 未満では耐食性が不足する場合があります、40 μm を超えると、密着力低下や層間剥離を起こし易くなる場合があります、更に、皮膜を厚くすると外觀形状が同一であっても、使用できるR-Fe-B系永久磁石などの希土類永久磁石の体積が小さくなるため、磁石使用上不利が生じる場合がある。
- [0051] 第三の処理(iii)
- 第三の処理は、フレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液を使用するが、フレーク状微粉末としては、第一の処理(i)の場合と同様である。
- [0052] 一方、アルカリシリケートとしては、リチウムシリケート、ナトリウムシリケート、カリウムシリケート、アンモニウムシリケートの中から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましい。これらアルカリシリケートは、市販品を使用することができる。
- [0053] 前記処理液の溶媒としては、水が使用し得、処理液中のフレーク状微粉末及びアルカリシリケートの配合量は後述する複合皮膜中のフレーク状微粉末及びアルカリケイ酸塩ガラスの含有量が達成されるように選定される。
- [0054] この処理液を作製するにあたっては、その性能改善のため、分散剤、沈降防止剤、増粘剤、消泡剤、皮張り防止剤、乾燥剤、硬化剤、たれ防止剤などの各種添加剤を最大10質量%添加してもよい。さらに防錆顔料として、リン酸亜鉛系、亜リン酸亜鉛系、亜リン酸カルシウム系、亜リン酸アルミニウム系、リン酸アルミニウム系の化合物を最大20質量%添加してもよい。これらは金属イオンを封鎖する性質があり、Nd磁石

やフレーク状金属微粉末の表面を不動態化することで安定化させる作用がある。

- [0055] 本発明においては、前記処理液に磁石を浸漬又は該磁石に該処理液を塗布後、加熱処理を行って硬化させる。浸漬及び塗布方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で上記処理溶液により皮膜を形成させればよい。また、加熱温度は100℃以上500℃未満にて30分以上、真空、大気、不活性ガス雰囲気等で維持することが望ましい。100℃未満でも硬化させることは可能であるが、長期間放置が必要になり、生産効率上好ましくない。硬化が不十分であると密着力も耐食性も悪くなるおそれがある。また、500℃以上にすると、下地の磁石がダメージを受け、磁気特性劣化の原因になる場合がある。なお、加熱時間の上限は特に制限されないが、通常1時間程度である。
- [0056] 本発明における皮膜の形成にあたっては、繰り返して重ね塗りと加熱処理を行ってもよい。
- [0057] 加熱によりアルカリシリケートはアルカリケイ酸塩ガラスになるため、処理膜はフレーク状微粉末がケイ酸塩ガラスに結合された構造となる。本発明のフレーク状微粉末／アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜が高い耐食性を示す理由は定かではないが、微粉末がフレーク状であるため、これが素地に概ね平行にそろい、よく磁石を被覆し、遮蔽効果を持つものと考えられる。また、フレーク状微粉末として永久磁石より卑な電位を持つ金属あるいは合金を用いたときは、これらが先に酸化され、下地の磁石の酸化を抑制する、いわゆる犠牲防食効果があると考えられる。更に、生成された皮膜は無機物質であり、耐熱性が高いという特徴も有する。
- [0058] 本発明で形成される複合皮膜において、フレーク状微粉末の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上であり、更に好ましくは50質量%以上、最も好ましくは60質量%以上である。その上限は適宜選定されるが、99.9質量%以下、より好ましくは99質量%以下、更に好ましくは95質量%以下である。40質量%未満では微粉末が少なすぎて磁石素地を十分に被覆しきれないので耐食性が低下するおそれがある。
- [0059] 本発明で形成される複合皮膜において、アルカリケイ酸塩ガラスの含有量は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは5質量%以上で

あり、また好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、最も好ましくは40質量%以下である。0.1質量%未満では結合成分が少なすぎて密着力不足になるおそれがある。60質量%を超えると耐食性が低下するおそれがある。

[0060] なお、複合皮膜中、フレーク状微粉末とアルカリケイ酸塩ガラスの総量が100質量%に満たない場合、残部は上記添加剤及び／又は防錆顔料である。

[0061] 本発明における皮膜の厚さは1～40 μm 、好ましくは5～25 μm の範囲にあることが望ましい。1 μm 未満では耐食性が不足する場合があります、40 μm を超えると、密着力低下や層間剥離を起こし易くなる場合があります、更に、皮膜を厚くすると外觀形状が同一であっても、使用できるR-Fe-B系永久磁石などの希土類永久磁石の体積が小さくなるため、磁石使用上不利が生じる場合がある。

[0062] なお、本発明では上記処理(i)、(ii)又は(iii)を行う前に、磁石の表面に前処理を施してもよい。前処理としては酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ばれる少なくとも一種の方法を挙げることができ、具体的には(1)酸洗浄＋水洗＋超音波洗浄、(2)アルカリ洗浄＋水洗、(3)ショットブラスト等から選ばれる少なくとも一種の処理を行う。

[0063] (1)で使用する洗浄液としては、硝酸、塩酸、酢酸、クエン酸、蟻酸、硫酸、フッ化水素酸、過マンガン酸、蔞酸、ヒドロキシ酢酸、燐酸の中から選ばれる少なくとも一種を合計で1～20質量%含む水溶液を用い、これを常温以上80℃以下の温度にして希土類磁石を浸漬する。酸洗浄を行うことにより、表面の酸化皮膜を除去することができ、前記皮膜の密着力を向上させる効果がある。

[0064] (2)で用いることができるアルカリ洗浄液は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、燐酸三ナトリウム、シアン化ナトリウム、キレート剤などの少なくとも一種を合計で5～200g/L含む水溶液であり、これを常温以上90℃以下の温度にして希土類磁石を浸漬すればよい。アルカリ洗浄は磁石表面に付着した油脂類の汚れを除去する効果があり、前記皮膜と磁石の間の密着力を向上させる。

[0065] (3)のブラスト材としては、通常のセラミックス、ガラス、プラスチック等を用いることが

でき、吐出圧力 $2\sim 3\text{kgf}/\text{cm}^2$ にて処理すればよい。ショットブラストは磁石表面の酸化皮膜を乾式で除去でき、やはり密着性を上げる効果がある。

実施例

[0066] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、フレーク状微粉末の平均長径及び平均厚さについては、光学顕微鏡を用いて写真撮影を行って20個の粉末粒子の長径と厚さを測定してその平均値を求めた。

また、加熱複合皮膜の膜厚は、皮膜形成した磁石片を切断し、切断面を研磨後、清浄な切断面を光学顕微鏡で測定した。

[0067] 試験片

Ar雰囲気の高周波溶解により質量比で $32\text{Nd}-1.2\text{B}-59.8\text{Fe}-7\text{Co}$ なる組成の鋳塊を作製した。この鋳塊をジョウクラッシャーで粗粉碎し、更に窒素ガスによるジェットミルで微粉碎を行って平均粒径が $3.5\mu\text{m}$ の微粉末を得た。次に、この微粉末を 10kOe 磁界が印加された金型内に充填し、 $1.0\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。次いで真空中 $1,100^\circ\text{C}$ で2時間焼結し、更に 550°C で1時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から径 $21\text{mm}\times$ 厚み 5mm 寸法の磁石片を切り出し、バレル研磨処理を行った後、超音波水洗を行い、これを試験片とした。

[0068] 実施例1～4

皮膜形成のための処理液として、アルミニウムフレークと亜鉛フレークを、表1に記載の金属アルコキシドの加水分解液に分散させたゾルを準備した。金属アルコキシドの加水分解液(ゾル)については、金属アルコキシド50質量%、エタノール44質量%、純水5質量%を触媒として1モル濃度—塩酸1質量%の存在下で24時間攪拌することにより準備した。この際処理液は、硬化した複合皮膜中のアルミニウムフレーク(平均長径 $3\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.2\mu\text{m}$)が8質量%、亜鉛フレーク(平均長径 $3\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.2\mu\text{m}$)が80質量%になるように調整した。この処理液をスプレーガンにて複合皮膜の膜厚が $10\mu\text{m}$ になるように前記試験片に吹き付けた後、熱風乾燥炉で 300°C にて大気中で30分加熱して皮膜を形成した。硬化した複合皮膜中のアルミニウム、亜鉛の含有量は上記の通りであり、また残部は表1に記載の金属アルコキシド

の加水分解液(ゾル)に由来する酸化物であった。

[0069] このようにして作製した試験片を以下のような性能試験に供した。結果を表1に示す。

(1) 塩水噴霧試験

JIS Z 2371中性塩水噴霧試験法による。5%食塩水を35℃にて連続噴霧し、茶錆が発生するまでの時間で評価した。

(2) 350℃、4時間加熱後の皮膜外観

350℃にて4時間加熱した後の皮膜の外観変化を目視にて調べた。

[0070] [表1]

	金属アルコキシド [*] の種類	塩水噴霧試験 (時間)	350℃、4時間加熱後 の皮膜の外観
実施例1	アルミニウムイソプロポキシド [*]	1,000	変化なし
実施例2	チタニウムイソプロポキシド [*]	1,000	変化なし
実施例3	ケイ酸エチル	1,000	変化なし
実施例4	ジルコニウムブトキシド [*]	1,000	変化なし

[0071] 比較例1～4

比較のため、前記試験片に膜厚を10 μ mに調整したAlイオンプレーティング、Niメッキ、エポキシ樹脂塗装を施したサンプルも作製し、塩水噴霧試験を行った。また、350℃にて4時間加熱した後の皮膜の外観変化を目視にて調べた。結果を表2に示す。本発明の耐食性希土類磁石は、他の表面処理を施した耐食性希土類磁石と比べて、耐食性と耐熱性を併せ持っていることがわかる。

[0072] [表2]

	表面処理皮膜	塩水噴霧試験 (時間)	350℃、4時間加熱後 の皮膜の外観
比較例1	なし	1	全面変色
比較例2	Alイオンプレーティング [*]	200	変化なし
比較例3	Niメッキ	50	変色、一部ひび割れ
比較例4	樹脂塗装	100	炭化、一部融解

[0073] 実施例5～9

ここでは実施例3にて使用した処理液を用い、膜厚のみ変えたサンプルを作製し、基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。結果を表3に示す。膜厚が薄すぎると

耐食性が不足し、厚すぎると密着性が劣る場合がある。

[0074] なお、基盤目密着性試験法は以下の通りである。

(3) 基盤目密着性試験

JIS K 5400基盤目試験に準ずる。カッターナイフで皮膜に1mmのマス100個ができるように基盤目状の切り傷を入れた後、セロファンテープを強く押しつけ、45度の角度に強く引いて剥がし、残った基盤目の数で密着性を評価した。

[0075] [表3]

	膜厚 (μm)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性試験
実施例5	0.5	50	100/100
実施例6	1.0	500	100/100
実施例7	10	1,000	100/100
実施例8	40	2,000	100/100
実施例9	50	2,000	80/100

[0076] 実施例10～12

ここでは複合皮膜中におけるフレーク状微粉末の含有割合を変えた以外は実施例2と同様のサンプルを作製し、塩水噴霧試験を行った。処理液に含まれるフレーク状微粉末には、フレーク状アルミニウム粉末、フレーク状亜鉛粉末(共に平均長径 $3\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.2\mu\text{m}$)を質量比で1:10の割合で混合した混合粉末を用いた。処理液中に占める混合粉末の質量比は、複合皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が表4に記載した値になるように調整して決定した。なお、複合皮膜中のフレーク状微粉末以外の残部は実施例2に記載のゾルに由来する酸化物であった。塩水噴霧試験の結果を表4に示す。また、膜厚は $10\mu\text{m}$ になるように調整した。皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が少なすぎると、耐食性が悪くなる場合がある。

[0077] [表4]

	フレーク状微粉末含有量 (質量%)	塩水噴霧試験 (時間)
実施例10	25	50
実施例11	60	500
実施例12	90	1,000

[0078] 実施例13～25

ここでは使用するフレーク状微粉末の形状を変えた以外は実施例1と同様のサンプルを作製し、碁盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。膜厚は10 μ mになるようにした。結果を表5に示す。実施例13～17より、平均長径が短すぎても長すぎても密着が悪い場合があることがわかる。また、実施例18～22より平均厚さが薄すぎても厚すぎても耐食性が悪くなる場合があることがわかる。実施例23～25より、アスペクト比が小さすぎると密着不良になる場合があることがわかる。

[0079] [表5]

	平均長径 (μ m)	平均厚さ (μ m)	アスペクト比 (平均長径/平均厚さ)	塩水噴霧試験 (時間)	碁盤目密着性試験
実施例13	0.05	0.01	5	1,000	80/100
実施例14	0.1	0.02	5	1,000	100/100
実施例15	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例16	15	0.5	30	1,000	100/100
実施例17	20	0.5	40	1,000	80/100
実施例18	0.1	0.005	20	500	100/100
実施例19	0.1	0.01	10	1,000	100/100
実施例20	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例21	15	5	3	1,000	100/100
実施例22	15	6	2.5	500	100/100
実施例23	0.75	0.5	1.5	1,000	80/100
実施例24	1.0	0.5	2	1,000	100/100
実施例25	10	0.5	20	1,000	100/100

[0080] 実施例26～29

ここでは処理前に下記の前処理を施した後、実施例1と同様の方法によりサンプルを作製した。

[酸洗浄]

組成: 硝酸10% (v/v)、硫酸5% (v/v)

50℃にて30秒間浸漬

[アルカリ洗浄]

組成: 水酸化ナトリウム10g/L、メタケイ酸ナトリウム3g/L、リン酸三

ナトリウム10g/L、炭酸ナトリウム8g/L、界面活性剤2g/L

40℃にて2分間浸漬

[ショットブラスト]

220の酸化アルミニウムを用い、吐出圧力 $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ にて処理

[0081] 前記皮膜を形成した磁石に120℃, 2気圧, 200時間のプレッシャークッカー試験を施し、この試験後磁石に対して基盤目密着性試験を行った。結果を表6に示す。前処理を行うことにより、密着力が向上していることがわかる。

[0082] [表6]

	前処理	プレッシャークッカー試験後 基盤目密着性試験
実施例26	なし	90/100
実施例27	酸洗浄+水洗+超音波洗浄	100/100
実施例28	アルカリ洗浄+水洗	100/100
実施例29	ショットブラスト	100/100

[0083] 実施例30～39

皮膜形成のための処理液として、アルミニウムフレークと亜鉛フレークを、表7に記載のシランと共に水に分散させたものを準備した。この際処理液は、硬化した加熱複合皮膜中のアルミニウムフレーク(平均長径 $3\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.2\mu\text{m}$)が8質量%、亜鉛フレーク(平均長径 $3\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.2\mu\text{m}$)が80質量%になるように調整した。この処理液をスプレーガンにて加熱複合皮膜の膜厚が $10\mu\text{m}$ になるように前記試験片に吹き付けた後、熱風乾燥炉で300℃にて大気中で30分加熱して皮膜を形成した。硬化した加熱複合皮膜中のアルミニウム、亜鉛の含有量は上記の通りであり、また残部は表7に記載のシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物であった。

[0084] このようにして作製した試験片を実施例1～4と同様の性能試験[(1)塩水噴霧試験及び(2)350℃, 4時間加熱後の皮膜外観]に供した。結果を表7に示す。

[0085] [表7]

	シランの種類	塩水噴霧試験 (時間)	350℃, 4時間加熱後 の皮膜の外観
実施例30	ヒ ^o ニトリメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例31	ヒ ^o ニトリエトキシシラン	1,000	変化なし
実施例32	β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例33	γ -クロリシト ^o キシブ ^o ロビ ^o ルトリメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例34	γ -クロリシト ^o キシブ ^o ロビ ^o ルメチルジ ^o エトキシシラン	1,000	変化なし
実施例35	γ -クロリシト ^o キシブ ^o ロビ ^o ルトリエトキシシラン	1,000	変化なし
実施例36	γ -メタクロキシブ ^o ロビ ^o ルメチルジ ^o メトキシシラン	1,000	変化なし
実施例37	γ -メタクロキシブ ^o ロビ ^o ルトリメトキシシラン	1,000	変化なし
実施例38	γ -メタクロキシブ ^o ロビ ^o ルメチルジ ^o エトキシシラン	1,000	変化なし
実施例39	γ -メタクロキシブ ^o ロビ ^o ルトリエトキシシラン	1,000	変化なし

[0086] 実施例40～44

ここでは実施例32にて使用した処理液を用い、膜厚のみ変えたサンプルを作製し、実施例5～9と同様の基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。結果を表8に示す。膜厚が薄すぎると耐食性が不足し、厚すぎると密着性が劣る場合がある。

[0087] [表8]

	膜厚 (μ m)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性試験
実施例40	0.5	50	100/100
実施例41	1.0	500	100/100
実施例42	10	1,000	100/100
実施例43	40	2,000	100/100
実施例44	50	2,000	80/100

[0088] 実施例45～47

ここでは加熱複合皮膜中におけるフレーク状微粉末の含有割合を変えた以外は実施例32と同様のサンプルを作製し、塩水噴霧試験を行った。処理液に含まれるフレーク状微粉末には、フレーク状アルミニウム粉末、フレーク状亜鉛粉末(共に平均長径 3μ m、平均厚さ 0.2μ m)を質量比で1:10の割合で混合した混合粉末を用いた。処理液中に占める混合粉末の質量比は、加熱複合皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が表9に記載した値になるように調整して決定した。なお、加熱複合皮膜中のフレーク状微粉末以外の残部は実施例32に記載のシランに由来するシラン及び／又はシランの部分加水分解物の加熱縮合物であった。塩水噴霧試験の結果を表9に示す。また、膜厚は 10μ mになるように調整した。皮膜中のフレーク状微粉末の

含有割合が少なすぎると、耐食性が悪くなる場合がある。

[0089] [表9]

	フレーク状微粉末含有量 (質量%)	塩水噴霧試験 (時間)
実施例45	25	50
実施例46	60	500
実施例47	90	1,000

[0090] 実施例48～60

ここでは使用するフレーク状微粉末の形状を変えた以外は実施例30と同様のサンプルを作製し、基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。膜厚は10 μ mになるようにした。結果を表10に示す。実施例48～52より、平均長径が短すぎても長すぎても密着が悪い場合があることがわかる。また、実施例53～57より平均厚さが薄すぎても厚すぎても耐食性が悪くなる場合があることがわかる。実施例58～60より、アスペクト比が小さすぎると密着不良になる場合があることがわかる。

[0091] [表10]

	平均長径 (μ m)	平均厚さ (μ m)	アスペクト比 (平均長径/平均厚さ)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性 試験
実施例48	0.05	0.01	5	1,000	80/100
実施例49	0.1	0.02	5	1,000	100/100
実施例50	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例51	15	0.5	30	1,000	100/100
実施例52	20	0.5	40	1,000	80/100
実施例53	0.1	0.005	20	500	100/100
実施例54	0.1	0.01	10	1,000	100/100
実施例55	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例56	15	5	3	1,000	100/100
実施例57	15	6	2.5	500	100/100
実施例58	0.75	0.5	1.5	1,000	80/100
実施例59	1.0	0.5	2	1,000	100/100
実施例60	10	0.5	20	1,000	100/100

[0092] 実施例61～64

ここでは処理前に下記の前処理を施した後、実施例30と同様の方法によりサンプルを作製した。

[酸洗浄]

組成：硝酸10% (v/v)、硫酸5% (v/v)

50℃にて30秒間浸漬

[アルカリ洗浄]

組成：水酸化ナトリウム10g/L、メタケイ酸ナトリウム3g/L、磷酸三

ナトリウム10g/L、炭酸ナトリウム8g/L、界面活性剤2g/L

40℃にて2分間浸漬

[ショットブラスト]

220の酸化アルミニウムを用い、吐出圧力2kgf/cm²にて処理

- [0093] 前記皮膜を形成した磁石に120℃、2気圧、200時間のプレッシャークッカー試験を施し、この試験後磁石に対して基盤目密着性試験を行った。結果を表11に示す。前処理を行うことにより、密着力が向上していることがわかる。

[0094] [表11]

	前処理	プレッシャークッカー試験後 基盤目密着性試験
実施例61	なし	90/100
実施例62	酸洗浄+水洗+超音波洗浄	100/100
実施例63	アルカリ洗浄+水洗	100/100
実施例64	ショットブラスト	100/100

[0095] 実施例65～68

皮膜形成のための処理液として、アルミニウムフレークと亜鉛フレークを、表12に記載のアルカリシリケートに分散させたものを準備した。この際処理液は、硬化した複合皮膜中のアルミニウムフレーク(平均長径3 μm、平均厚さ0.2 μm)が8質量%、亜鉛フレーク(平均長径3 μm、平均厚さ0.2 μm)が80質量%になるように調整した。この処理液をスプレーガンにて複合皮膜の膜厚が10 μmになるように前記試験片に吹き付けた後、熱風乾燥炉で300℃にて大気中で30分加熱して皮膜を形成した。硬化した複合皮膜中のアルミニウム、亜鉛の含有量は上記の通りであり、また残部は表12に記載のアルカリシリケートに由来するアルカリケイ酸塩ガラスであった。

- [0096] このようにして作製した試験片を実施例1～4と同様の性能試験〔(1)塩水噴霧試験

及び(2) 350℃, 4時間加熱後の皮膜外観]に供した。結果を表12に示す。

[0097] [表12]

	アルカリシリケートの種類	塩水噴霧試験 (時間)	350℃, 4時間加熱後 の皮膜の外観
実施例65	リチウムシリケート	1,000	変化なし
実施例66	カリウムシリケート	1,000	変化なし
実施例67	ナトリウムシリケート	1,000	変化なし
実施例68	アンモニウムシリケート	1,000	変化なし

[0098] 実施例69～73

ここでは実施例65にて使用した処理液を用い、膜厚のみ変えたサンプルを作製し、実施例5～9と同様の基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。結果を表13に示す。膜厚が薄すぎると耐食性が不足し、厚すぎると密着性が劣る場合がある。

[0099] [表13]

	膜厚 (μm)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性試験
実施例69	0.5	50	100/100
実施例70	1.0	500	100/100
実施例71	10	1,000	100/100
実施例72	40	2,000	100/100
実施例73	50	2,000	80/100

[0100] 実施例74～76

ここでは複合皮膜中におけるフレーク状微粉末の含有割合を変えた以外は実施例65と同様のサンプルを作製し、塩水噴霧試験を行った。処理液に含まれるフレーク状微粉末には、フレーク状アルミニウム粉末、フレーク状亜鉛粉末(共に平均長径3 μm 、平均厚さ0.2 μm)を質量比で1:10の割合で混合した混合粉末を用いた。処理液中に占める混合粉末の質量比は、複合皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が表14に記載した値になるように調整して決定した。なお、複合皮膜中のフレーク状微粉末以外の残部は実施例65に記載のアルカリシリケートに由来するアルカリケイ酸塩ガラスであった。塩水噴霧試験の結果を表14に示す。また、膜厚は10 μm になるように調整した。皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が少なすぎると、耐食性が悪くなる場合がある。

[0101] [表14]

	フレーク状微粉末含有量 (質量%)	塩水噴霧試験 (時間)
実施例74	25	50
実施例75	60	500
実施例76	90	1,000

[0102] 実施例77～89

ここでは使用するフレーク状微粉末の形状を変えた以外は実施例65と同様のサンプルを作製し、基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。膜厚は10 μ mになるようにした。結果を表15に示す。実施例77～81より、平均長径が短すぎても長すぎても密着が悪い場合があることがわかる。また、実施例82～86より平均厚さが薄すぎても厚すぎても耐食性が悪くなる場合があることがわかる。実施例87～89より、アスペクト比が小さすぎると密着不良になる場合があることがわかる。

[0103] [表15]

	平均長径 (μ m)	平均厚さ (μ m)	アスペクト比 (平均長径/平均厚さ)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性 試験
実施例77	0.05	0.01	5	1,000	80/100
実施例78	0.1	0.02	5	1,000	100/100
実施例79	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例80	15	0.5	30	1,000	100/100
実施例81	20	0.5	40	1,000	80/100
実施例82	0.1	0.005	20	500	100/100
実施例83	0.1	0.01	10	1,000	100/100
実施例84	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例85	15	5	3	1,000	100/100
実施例86	15	6	2.5	500	100/100
実施例87	0.75	0.5	1.5	1,000	80/100
実施例88	1.0	0.5	2	1,000	100/100
実施例89	10	0.5	20	1,000	100/100

[0104] 実施例90～93

ここでは処理前に下記の前処理を施した後、実施例65と同様の方法によりサンプルを作製した。

[0105] [酸洗浄]

組成：硝酸10% (v/v)、硫酸5% (v/v)

50℃にて30秒間浸漬

[0106] [アルカリ洗浄]

組成：水酸化ナトリウム10g/L、メタケイ酸ナトリウム3g/L、磷酸三
ナトリウム10g/L、炭酸ナトリウム8g/L、界面活性剤2g/L

40℃にて2分間浸漬

[0107] [ショットブラスト]

220の酸化アルミニウムを用い、吐出圧力2kgf/cm²にて処理

[0108] 前記皮膜を形成した磁石に120℃、2気圧、200時間のプレッシャークッカー試験を施し、この試験後磁石に対して基盤目密着性試験を行った。結果を表16に示す。
前処理を行うことにより、密着力が向上していることがわかる。

[0109] [表16]

	前処理	プレッシャークッカー試験後 基盤目密着性試験
実施例90	なし	90/100
実施例91	酸洗浄+水洗+超音波洗浄	100/100
実施例92	アルカリ洗浄+水洗	100/100
実施例93	ショットブラスト	100/100

請求の範囲

- [1] R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末と、Al、Zr、Si、Tiの中から選ばれる少なくとも一種の金属ゾルとを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られるフレーク状微粉末／金属酸化物の複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石。
- [2] 複合皮膜を構成するフレーク状微粉末の形状が、平均長径 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、アスペクト比(平均長径／平均厚さ)2以上であるものであって、複合皮膜内におけるフレーク状微粉末の含有割合が40質量%以上であることを特徴とする請求項1に記載の耐食性希土類磁石。
- [3] 前記金属ゾルが、Al、Zr、Si、Tiの中から選ばれる金属のアルコキシドを加水分解することによって得られたものである請求項1又は2記載の耐食性希土類磁石。
- [4] R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末と、Al、Zr、Si、Tiの中から選ばれる少なくとも一種の金属ゾルとを含む処理液を塗布した後、加熱することにより、該磁石表面にフレーク状微粉末／金属酸化物の複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法。
- [5] 前記希土類永久磁石の表面を酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ばれる少なくとも一種の前処理を施した後、前記処理液による処理を行うようにした請求項4に記載の耐食性希土類磁石の製造方法。

- [6] R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られる加熱複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石。
- [7] シランがトリアルコキシシラン又はジアルコキシシランであることを特徴とする請求項6に記載の耐食性希土類磁石。
- [8] 複合皮膜を構成するフレーク状微粉末の形状が、平均長径 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、アスペクト比(平均長径／平均厚さ)2以上であるものであって、加熱複合皮膜内におけるフレーク状微粉末の含有割合が40質量%以上であることを特徴とする請求項6又は7に記載の耐食性希土類磁石。
- [9] 加熱複合皮膜の厚みが $1 \sim 40 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項6、7又は8に記載の耐食性希土類磁石。
- [10] R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシラン及び／又はシランの部分加水分解物とを含む処理液を塗布して処理膜を形成した後、この処理膜を加熱することにより、該磁石表面にフレーク状微粉末／シラン及び／又はシランの部分加水分解物処理膜の加熱複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法。
- [11] 前記希土類永久磁石の表面を酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ば

れる少なくとも一種の前処理を施した後、前記処理液による処理を行うようにした請求項10に記載の耐食性希土類磁石の製造方法。

- [12] R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られるフレーク状微粉末／アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石。
- [13] アルカリシリケートとして、リチウムシリケート、ナトリウムシリケート、カリウムシリケート、アンモニウムシリケートの中から選ばれる一種又は二種以上の混合物を用いることを特徴とする請求項12に記載の耐食性希土類磁石。
- [14] 複合皮膜を構成するフレーク状微粉末の形状が、平均長径 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、アスペクト比(平均長径／平均厚さ)2以上であるものであって、複合皮膜内におけるフレーク状微粉末の含有割合が40質量%以上であることを特徴とする請求項12又は13に記載の耐食性希土類磁石。
- [15] R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{質量}\% \leq R \leq 40\text{質量}\%$ 、 $50\text{質量}\% \leq T \leq 90\text{質量}\%$ 、 $0\text{質量}\% \leq M \leq 8\text{質量}\%$ 、 $0.2\text{質量}\% \leq B \leq 8\text{質量}\%$)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とアルカリシリケートとを含む処理液を塗布した後、加熱することにより、該磁石表面にフレーク状微粉末／アルカリケイ酸塩ガラスの複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法。
- [16] 前記希土類永久磁石の表面を酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ば

れる少なくとも一種の前処理を施した後、前記処理液による処理を行うようにした請求項15に記載の耐食性希土類磁石の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01F1/053, B22F1/00, 3/24, C22C38/00, C23C18/12, 24/08,
H01F7/02, 41/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01F1/053, B22F1/00, 3/24, C22C38/00, C23C18/12, 24/08,
H01F7/02, 41/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-064454 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text & US 2003-0079805 A & EP 1267365 A & CN 1396605 A	1-16
Y	JP 2001-076914 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 23 March, 2001 (23.03.01), Full text; all drawings & US 6326087 B & US 2002-0050306 A & EP 1011112 A & CN 1259754 A	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 August, 2005 (18.08.05)

Date of mailing of the international search report
06 September, 2005 (06.09.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011817

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-143949 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Full text & US 6376089 B & EP 1081724 A & CN 1286483 A	6-11
Y	JP 2000-182813 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 June, 2000 (30.06.00), Full text (Family: none)	12-16
A	JP 2004-014906 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Par. Nos. [0047] to [0056] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01F1/053, B22F1/00, 3/24, C22C38/00, C23C18/12, 24/08, H01F7/02, 41/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01F1/053, B22F1/00, 3/24, C22C38/00, C23C18/12, 24/08, H01F7/02, 41/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-064454 A (信越化学工業株式会社) 2003.03.05, 全文 & US 2003-0079805 A & EP 1267365 A & CN 1396605 A	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.08.2005

国際調査報告の発送日

06.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 聖子

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

5R

3662

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-076914 A (住友特殊金属株式会社) 2001.03.23, 全文, 全図 & US 6326087 B & US 2002-0050306 A & EP 1011112 A & CN 1259754 A	1-5
Y	JP 2001-143949 A (住友特殊金属株式会社) 2001.05.25, 全文 & US 6376089 B & EP 1081724 A & CN 1286483 A	6-11
Y	JP 2000-182813 A (信越化学工業株式会社) 2000.06.30, 全文 (ファミリーなし)	12-16
A	JP 2004-014906 A (住友特殊金属株式会社) 2004.01.15, 段落【0047】-【0056】 (ファミリーなし)	1-16